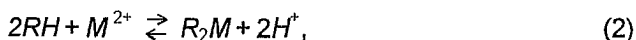


инертность. Это равнозначно снижению интенсивности сорбции с ростом концентрации металла в среде.

Механизмы, обуславливающие положительные или отрицательные кооперативные эффекты в сорбционных процессах, в литературе освещены недостаточно, и, возможно, наряду с особенностями структуры сольватных сфер в контактирующих фазах проявляются и другие факторы. В частности, выполненные нами эксперименты показывают, что отрицательная кооперативность характерна для тех систем, где связывание металла сорбентом сопряжено с вытеснением ионов водорода. Поэтому взаимодействие сорбент-сорбат в данном случае можно рассматривать как ионообменное равновесие



где  $RH$  и  $R_2M$  – сорбционные центры в водородной и металлической форме. В этом равновесии функционируют две сопряженные кислотно-основные (по Льюису) пары: сорбционный центр (основание) – протон и сорбционный центр – ион металла. Если представим выражения для констант равновесия в форме уравнения (1) и совместим их, то обнаруживаем обратно пропорциональную зависимость угловых коэффициентов, характеризующих уровень нелинейности связи между константой равновесия и концентрацией подвижных ионов. Таким образом, положительная кооперативность одной кислотно-основной пары обуславливает отрицательную кооперативность другой пары. В изученных нами системах отчетливо проявляется положительная кооперативность для пары сорбционный центр–протон и отрицательная кооперативность для пары сорбционный центр–металл.

Наблюдаемые эффекты, как нам представляется, играют существенную роль в процессах накопления металлов в природных сорбционных системах (минеральные образования, почвы, растения) и искусственных накопительных системах (очистные колонны, концентрирующие патроны аналитического назначения и др.). В связи с этим разработка приемов оценки уровней кооперативности может быть полезна в плане интенсификации исследований физико-химической природы массопереноса при высоких степенях разбавления компонентов.

1. Наумова Л.В., Чащина О.В., Горленко Н.П. // Журн. физ. химии. 1994. Т.63. №4. С.688.
2. Воронков А.В., Бетенков Н.Д., Пранчук С.В. // Радиохимия. 1995. Т.37. №2. С.182.
3. Мечковский С.А., Заневская Ю.В. // Новые материалы. Мн., 1996. С.48.
4. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М., 1989.
5. Мечковский С.А., Овсянко Л.М., Акинчиц Е.А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1991. №1. С.25.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973.
7. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., 1973. С.304.
8. Галактионов С.Г., Голубович В.П., Шендерович М.Д., Ахрем А.А. Введение в теорию рецепторов. Мн., 1986.

Поступила в редакцию 30.09.98.

УДК 541.133:537.312.6

А.А.ЯРЕМЧЕНКО, В.В.ХАРТОН, Е.Н.НАУМОВИЧ, В.В.САМОХВАЛ

## СМЕШАННАЯ ИОННО-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КЕРАМИКИ $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$

Thermal expansion, electrical conductivity and transference numbers of the  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  solid solution having perovskite-type structure with a monoclinic distortion, were studied. Thermal expansion coefficient was calculated from the dilatometric results to be  $(6,03 \pm 0,08) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . The ceramics possesses mixed ionic-electronic conductivity with oxygen ion transference numbers to be 0,6–0,7 at temperatures of 1123–1223 K. The activation energy for electrical conductivity is  $110 \pm 1 \text{ kJ/mol}$  in the temperature range from 730 to 1210 K. The  $p$ -type electronic conductivity of  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  decreases with reducing oxygen partial pressure, which permits to use the ceramics as gas sensor material.

Перовскитоподобные материалы на основе оксидов редкоземельных и щелочноземельных металлов и металлов 3А группы обладают достаточно высокой ионной либо смешанной ионно-электронной проводимостью [1–4]. Это позволяет использовать их в качестве материалов высокотемпературных электрохимических устройств различных типов: топливных элементов, мембран, газовых сенсоров [4–6]. Одним из перспективных направлений использования оксидов со смешанной проводимостью являются полупроводниковые сенсоры [7], в основе действия которых лежит зависимость электронной проводимости материала сенсора от состава атмосферы, и в частности от парциального давления кислорода и от наличия восстановительных газовых примесей. Наличие ионной проводимости приводит к возрастанию скорости межфазного обмена кислородом [8], что может обеспечить уменьшение времени отклика сенсоров.

Ионная проводимость перовскитов  $ABO_3$  (где В – металл группы 3А) зависит от концентрации вакансий кислорода в соответствующей подрешетке [1–3]. Для увеличения кислородной нестехиометрии применяется легирование катионами металлов низкой проводимости по отношению к основным катионам. Для материалов высокотемпературных электрохимических устройств и сенсоров введение щелочноземельных и щелочных ионов в подрешетку А нежелательно, поскольку это приводит к взаимодействию оксидных соединений с парами воды и  $CO_2$  при температуре ниже 600–800°C [9].

Целью данной работы было исследование физико-химических свойств керамики  $LaInO_3$ , легированной магнием.

### Материал и методика

Поликристаллические образцы  $LaIn_{0,9}Mg_{0,1}O_{2,95}$  были получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовались  $La_2O_3$  (“осч”),  $In_2O_3$  (“осч”) и  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (“х.ч.”). Твердофазный синтез был осуществлен на воздухе при температуре 1650–1670 К в течение 30–35 ч с многократными промежуточными перетирами спеков. Керамические образцы формировались методом гидравлического прессования в форме брусков ( $4 \times 4 \times 30$  мм<sup>3</sup>) и таблеток (диаметр 12 мм ; толщина 1 мм). Для понижения температуры спекания керамики в порошок  $LaIn_{0,9}Mg_{0,1}O_{2,95}$  было добавлено 8 вес.%  $Bi_2O_3$  [10]. Спекание проводилось на воздухе при температуре  $1820 \pm 10$  К.

Рентгенографический анализ поликристаллических образцов осуществлялся при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Термическое расширение спеченных образцов исследовали в температурном интервале 300–1050 К при помощи кварцевого dilatометра ДКВ-5А (скорость нагрева 3–5 К/мин). Электропроводность образцов была измерена двухзондовым методом на переменном токе с помощью моста переменного тока “Tesla-ВМ 509” в интервале температур 730–1210 К. Спектры инфракрасного поглощения образцов снимались с помощью спектрометра “Spectrum-1000” с Фурье-преобразователем в интервале частот 300–1200 см<sup>-1</sup> по стандартной методике с использованием таблеток KBr.

Измерение чисел кислород-ионного переноса осуществлялось по модифицированному методу ЭДС [11] в температурной области 1120–1240 К при помощи электрохимической ячейки с воздушным и кислородным электродами:



Схематическое изображение ячейки представлено на рис.1. Для учета влияния поляризационного сопротивления электродов на измеряемые величины к электродам ячейки был подключен магазин сопротивлений. В ходе эксперимента измерялась величина э.д.с. в зависимости от внешнего сопротивления. Расчеты производились по формуле [11]:

$$E_T/E_M - 1 = (R_i - R_h)(1/R_e + 1/R_M),$$

где  $E_T$  – термодинамическое значение э.д.с. данной ячейки,  $E_M$  – измеряемая величина э.д.с.;  $R_i$  и  $R_e$  – величины, обратные ионной и электронной проводимости образца;  $R_\eta$  – поляризационное сопротивление электродов;  $R_M$  – сопротивление магазина резисторов, подключенного параллельно к электродам электрохимической ячейки. Термодинамическая э.д.с. определяется уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right),$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – парциальные давления кислорода на электродах измерительной ячейки. Для расчета чисел переноса по электронам экспериментальные данные, преобразованные к координатам  $(E_T/E_M - 1) = f(1/R_M)$ , обрабатывали по линейному методу наименьших квадратов, вычисляя величину  $(1/R_e)$ . Среднее число переноса по электронам находили из соотношения:

$$\bar{i}_e = \frac{R}{R_e},$$

где  $R$  – полное сопротивление ячейки, независимо измеряемое в ходе эксперимента.

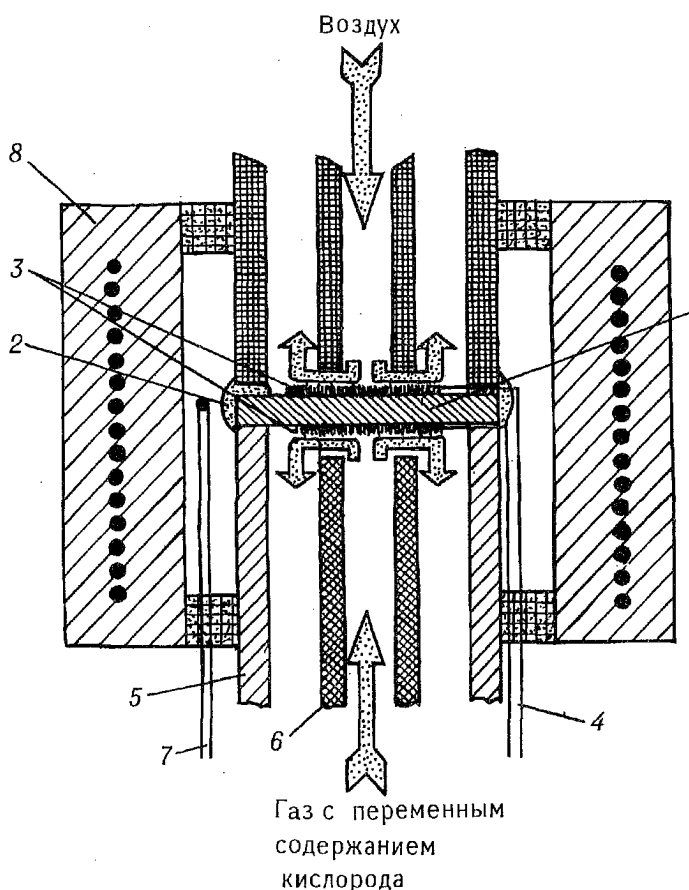


Рис.1. Электрохимическая ячейка для исследования транспортных свойств керамики в различных атмосферах:

1 – керамическая мембрана из исследуемого материала; 2 – высокотемпературное стекло; 3 – пористые платиновые электроды; 4 – токоподводы из платиновой проволоки; 5 – труба из стабилизированного диоксида циркония; 6 – газоподводящие керамические трубы; 7 – термопара; 8 – электропечь.

## Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  показал образование перовскитоподобной структуры с моноклинным искажением, характерной для  $\text{LaInO}_3$  [12]. На дифрактограмме образца были обнаружены только рефлексы фазы типа перовскита, за исключением слабой дополнительной линии, соответствующей межплоскостному расстоянию  $d = 0,2688$  нм. Параметры решетки, рассчитанные по результатам рентгеноструктурного анализа, представлены в табл. 1. Таким образом, аналогично системам  $\text{La}(\text{Al}, \text{Mg})\text{O}_{3-d}$  и  $\text{La}(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_{3-d}$  [1–3], легирование индата лантана магнием приводит к образованию твердых растворов замещения.

Таблица 1

Свойства керамики  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$

Параметры кристаллической решетки	Плотность керамики, $\text{кг/м}^3$	Среднее значение КТР, К (300–1100 К)	Параметры уравнения (1), полученные на основании регрессионного анализа		
			$E_a$ , кДж/моль	$\ln(A_0)$ (См/см)	$r$
$a=0,8219$ нм, $\alpha=90,0^\circ$ , $b=0,8214$ нм, $\beta=92,28^\circ$ , $c=0,8219$ нм, $\gamma=90,0^\circ$	6250	$6,03 \pm 0,08 \times 10^{-6}$	$110 \pm 1$	$4,7 \pm 0,2$	0,9998

Согласно результатам исследования инфракрасного поглощения  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  (рис.2), в интервале  $1200\text{--}350$   $\text{см}^{-1}$  для полученного сложного оксида характерно два пика поглощения:  $552$   $\text{см}^{-1}$  и  $401$   $\text{см}^{-1}$ . Подобное строение ИК спектра является характерным для оксидов типа перовскита [13,14]. Первая линия относится к валентным колебаниям связей  $\text{In}\text{--}\text{O}$ , вторая – к деформационным колебаниям связей  $\text{O}\text{--}\text{In}\text{--}\text{O}$ .

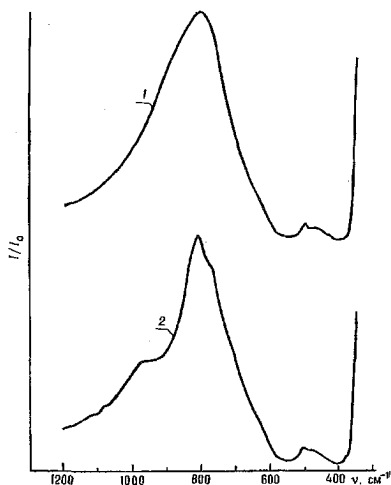


Рис.2. ИК спектры  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ :  
1 – свежеприготовленный порошок; 2 – после отжига в атмосфере  $\text{N}_2(80\%)\text{--}\text{CO}_2(15\%)\text{--}\text{CO}(5\%)$  при  $1173$  К в течение  $10$  ч

Для исследования устойчивости состава в восстановительных средах был проведен отжиг полученного порошка при температуре  $1173$  К в течение  $10$  ч в атмосфере, содержащей приблизительно  $80\%$   $\text{N}_2$ ,  $5\%$   $\text{CO}$  и  $15\%$   $\text{CO}_2$ . Рентгенофазовый анализ отожженного порошка показал стабильность  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  в восстановительных атмосферах: никаких изменений структуры или дополнительных линий обнаружено не было. Устойчивость образца была подтверждена также исследованиями ИК спектра (см. рис.2).

Дилатометрические измерения показали, что температурная зависимость относительного удлинения керамики  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  носит линейный характер во всем исследованном температурном диапазоне ( $300\text{--}1100$  К).  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  имеет относительно низкий коэффициент линейного термического расширения (КТР) –  $(6,03 \pm 0,08) \times 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ .

Необходимо отметить, что КТР легированного магнием индата лантана близок к КТР распространенных конструкционных керамик, таких, как корунд и тетрагональный диоксид циркония. Это позволяет совмещать данные материалы в высокотемпературных устройствах различных типов в широком диапазоне температур. В частности, близкие значения КТР делают возможным нанесение чувствительных слоев  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  на техническую керамику в полупроводниковых сенсорах и стабильное к термоциклированию склеивание керамических изделий в электрокаталитических устройствах.

Величины удельной электропроводности ( $s$ ) и числа кислородионного переноса ( $t_0$ ) исследованного материала представлены в табл.2. Температурная зависимость электропроводности удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса:

$$\sigma = A_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (1)$$

где  $A_0$  – предэкспоненциальный множитель и  $E_a$  – энергия активации. Табл.1 содержит параметры регрессионной модели и коэффициент корреляции ( $r$ ). Энергия активации электропроводности  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  на воздухе составляет 110 кДж/моль и близка к соответствующим величинам для твердых электролитов на основе галлата лантана [1,2]. Согласно результатам исследования чисел переноса по кислороду, данный материал при 1100–1250 К является смешанным проводником, причем величины парциальных ионной и электронной проводимостей сопоставимы между собой во всем этом температурном интервале.

Таблица 2  
Электропроводность и число ионного переноса керамики  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$

T, K	$\sigma \times 10^2$ , См/см	$t_c$
1223	2,089	0,66±0,08
1173	1,349	0,7±0,1
1123	0,794	0,6±0,1

С целью оценки применимости керамики  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  для полупроводниковых сенсоров были проведены измерения сопротивления оксидной мембраны в атмосферах различных газов. Исследования проводились с помощью ячейки, которая применялась для исследований чисел переноса (см. рис.1). Ячейка состояла из керамической мембраны с пористыми платиновыми электродами, герметично приклеенной на трубу из стабилизированного диоксида циркония. Один из электродов непрерывно обдувался воздухом, на измерительный электрод подавались газы с различным содержанием кислорода. Скорость подачи газов составляла около 100 мл/мин. Подобная схема измерений обладает рядом преимуществ по сравнению с исследованиями керамики, находящейся в одинаковой атмосфере: постоянной регенерацией кислорода на поверхности рабочего электрода в результате кислород-ионной проницаемости смешанного проводника и наличием на поверхности мембраны активных форм кислорода, легко вступающих во взаимодействие. Согласно результатам исследований, сопротивление мембраны уменьшалось на ~9% по отношению к сопротивлению на воздухе при подаче на измерительный электрод ячейки чистого кислорода (табл.3). При подаче азота (парциальное давление кислорода около 10 Па) сопротивление мембраны увеличивалось на 5–8%, а при подаче воздуха с добавкой ~5 об.% пропана – на 80%. Полученные данные демонстрируют возможность применения  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  в качестве материала полупроводниковых сенсоров. Найденная закономерность изменения сопротивления показывает также, что электронная проводимость оксида реализуется за счет переноса носителей заряда  $p$ -типа (дырок) [1,3]. Увеличение содержания кислорода в газовой фазе приводит к его входу в кристаллическую решетку оксида с образованием ионов  $\text{O}^{2-}$  и дырок. В результате возрастания концентрации подвижных носителей заряда электронная проводимость  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{3-d}$  увеличивается. При понижении парциального давления кислорода происходит обратный процесс, сопровождающийся возрастанием сопротивления. Необходимо отметить, что наличие дырочной проводимости при парциальных давлениях кислорода, близких к воздуху, было ранее отмечено для некоторых алюминатов и галлатов редкоземельных элементов [1,3].

Таким образом, введение магния в подрешетку индия  $\text{LaInO}_3$  приводит к образованию твердых растворов с перовскитоподобной моноклинной структурой. Керамика  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  характеризуется низким коэффициентом термического расширения и сопоставимыми величинами парциальных кислород-ионной и электронной проводимостей, что позволяет применять ее в высокотемпе-

Таблица 3  
Отношение сопротивления мембраны из  $\text{LaIn}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_{2,95}$  при подаче на измерительный электрод газов с различным содержанием кислорода к сопротивлению на воздухе

T, K	R (газ) / R (воздух)		
	Кислород	Азот	Воздух + 5% пропана
1223	0,91	1,06	1,84
1173	0,91	1,08	–
1123	0,91	1,08	–

ратурных электрохимических устройствах и полупроводниковых сенсорах.

Данная работа выполнялась при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, Белорусского государственного университета и Министерства образования и науки РБ.

1. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol.141. P.3445.
2. Stevenson J.W., Armsstrong T.R., McCready D.E. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol.144. P.3613.
3. Ranlov J., Mogensen M., Poulsen F.W. // *Proceedings of the 14<sup>th</sup> Riso International Symposium on Materials Science: High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors* / Eds. Poulsen F.W. et al. Roskilde, 1993. P.389.
4. Feng M., Goodenough J.B. // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994. Vol.31. P.663.
5. Ishihara T., Hiei Y., Takita Y. // *Solid State Ionics.* 1995. Vol.79. P.371.
6. Huang K., Feng M., Goodenough J.B., Schmerling M. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol.143. P.3631.
7. Arakawa T. // *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides* / Eds. Tejuca L.G., Fierro J.L.G., New York; Basel; Hong Kong, 1993. P.361.
8. Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. // *Catalysis Today.* 1992. Vol.12. P.1.
9. Carolan M.F., Dyer P.N., Fine S.M., LaBar J.M., Thorogood R.M. // *U.S. Patent 5.269.822* (1993).
10. Kharton V.V., Nikolaev A.V., Naumovich E.N., Vecher A.A. // *Solid State Ionics.* 1995. Vol.81. P.201.
11. Горелов В.П. // *Электрохимия.* 1988. Т.24. С.1380.
12. *Powder Diffraction Files*, card №9-34.
13. Kim Y.Y., Lee D.H., Kwon T.Y., Park S.H. // *J. Sol. State Chem.* 1994. Vol.112. P.376.
14. Subba Rao G.V., Rao C.N.R., Ferraro J.R. // *Appl. Spectrosp.* 1970. Vol.24. P.445.

Поступила в редакцию 23.07.98.

УДК 621.3.027.3.

С.А.АЛЬФЕР, В.Ф.СКУМС, О.В.ИГНАТЕНКО

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТРОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $Cd_xZn_{1-x}S(Se)$

Technique of synthesis of ternary cadmium and zink chalcogenide compounds of  $Zn_xCd_{1-x}S(Se)$  systems by means of solid state reactions was developed. The quantitative spectral analysis for determination of compounds structure was applied. Influence of high pressure (up to 8 GPa) on electroresistance of cadmium and zink chalcogenide compounds was investigated. Dependence of phase transition pressure beginning on compounds structure was established. The assumptions about opportunity of investigated compounds application as materials-calibrants of pressure was made.

Халькогениды кадмия и цинка, обладающие уникальными электрическими и оптическими свойствами, широко используются в различных областях науки и техники: в вычислительных системах, телевидении, ИК спектроскопии, осветительных устройствах и т.д. [1–6].

Большой интерес представляет изучение воздействия высоких давлений на халькогенидные вещества. Это позволяет судить об устойчивости кристаллических структур, о закономерностях и особенностях межмолекулярного взаимодействия в твердом состоянии, об их энергетической структуре. Кроме того, халькогениды кадмия и цинка нашли широкое применение в качестве реперных материалов-калибраторов высоких давлений как в научных исследованиях, так и в промышленном синтезе сверхпрочных и сверхтвердых материалов [7, 8].

Несмотря на продолжавшиеся уже несколько десятилетий исследования поведения халькогенидов под высоким давлением, имеются сильные расхождения как в численных величинах основных электробарических параметров, так и в объяснении их физико-химических свойств и механизма их изменения при фазовых превращениях.

Эти расхождения наблюдаются даже для хорошо изученных бинарных соединений, не говоря уже о более сложных. Поэтому исследование электропроводности тройных халькогенидных соединений в условиях высо-